

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Dec 5, 1995

PUB-NO: JP407316548A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07316548 A

TITLE: ORGANIC PHOTOREFRACTIVE MATERIAL COMPOSITION

PUBN-DATE: December 5, 1995

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HARI, SHINGU NARUWA

TSUNODA, ATSUSHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

• APPL-NO: JP06110716

APPL-DATE: May 25, 1994

INT-CL (IPC): C09 K 9/02; C08 F 34/00; G02 F 1/35

## ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain an organic photorefractive material composition excellent in mechanical and thermal properties, safety to environment, chemical stability, adhesion, processability, etc., and useful as a nonlinear optical material, etc., by using a photoconductive organic compound.

**CONSTITUTION:** This composition is obtained by using a photoconductive organic compound, e.g. a compound selected from a phthalocyanine pigment, a squaric acid pigment, an azo dyestuff, a perylene pigment, etc. This composition is obtained also, e.g. by using a polymer containing the above-mentioned organic compound bonded to the molecular structure or by dispersing the above-mentioned organic compound in a polymer such as polyvinylidene fluoride or its copolymer.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

Print

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Dec 5, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1996-056266

DERWENT-WEEK: 199606

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic photo:refractive material compsns. - contain organic photoconductive cpd. e.g. phthalocyanine or benzothiazole, useful for nonlinear optical materials

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

HITACHI LTD.

HITA

PRIORITY-DATA: 1994JP-0110716 (May 25, 1994)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 07316548 A

December 5, 1995

004

C09K009/02

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 07316548A

May 25, 1994

1994JP-0110716

INT-CL (IPC): C08 F 34/00; C09 K 9/02; G02 F 1/35

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07316548A

## BASIC-ABSTRACT:

An organic photo-refractive material compsn. contains an organic cpd. with photoconductivity.

USE - The organic photo-refractive material compsns. are useful for nonlinear optical materials and electronic and photonic devices.

ADVANTAGE - The compsns. have high photoconductivity, a high electro-optic constant and excellent environmental and thermal resistance, long chemical stability, adhesion, processability, mouldability and mechanical strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ORGANIC PHOTO REFRACT MATERIAL COMPOSITION CONTAIN ORGANIC PHOTOCONDUCTIVE COMPOUND PHTHALOCYANINE BENZOTHIAZOLE USEFUL NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

DERWENT-CLASS: A26 A89 L03 P81 V07

CPI-CODES: A12-E11; A12-L03; L03-D01D; L03-G02;

EPI-CODES: V07-K10B2;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316548

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)IntCl <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 9/02		Z		
C 0 8 F 34/00	MNW			
G 0 2 F 1/35	5 0 4			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-110716

(22)出願日 平成6年(1994)5月25日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 ハリ・シング・ナルワ

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 角田 敦

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 有機フォトリフラクティブ材料組成物

(57)【要約】

【構成】有機電気光学材料、有機光導電材料及び増感剤から構成されるフォトリフラクティブ組成物。

【効果】従来にない高い安定性、大きな光導電性、電気光学特性、成型性、機械的強度を示すフォトリフラクティブ組成物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光導電性を有する有機化合物を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエレクトロニクス及びフォトリフラクティブ分野に適用できる新規なフォトリフラクティブ材料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フォトリフラクティブ材料は、電気光学特性、光導電性及び光イオン化可能な格子欠陥を有するという3種の性質を統合した非線形光学材料である。経験的にフォトリフラクティブ材料に伴う要求特性として、(1)ポッケルス線形EO効果を生じる中心対称性の欠如、(2)空間電荷を生じるに十分な深い単位密度の2点が挙げられる。これにより、レーザ光で電流を生じ、電場の存在が屈折率を変化できる。電場は線形の電気光学効果により屈折率を変調する。イオン化した電荷の移動が、拡散、電場励起の移動もしくは光起電力効果により発生する。フォトリフラクティブ結晶中に生じた屈折率の回折格子は、適当な波長範囲の光を用いることにより消去できる。これらは、例えば、ビーグンター・ジェービー・ヒグナード“フォトリフラクティブマテリアルズ アンド ゼア アプリケーションズ”(P.Gunter J.P.Huignard [Photorefractive Materials and Their Applications I&II], Springer-Verlag社(1988年, 1989年))に詳述されている。フォトリフラクティブ効果は非常に多種の電気光学結晶において観測されている。最も周知のものとしてチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )、ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )、タンタル酸リチウム( $\text{LiTaO}_3$ )、ニオブ酸カリウム( $\text{KNbO}_3$ )、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)、 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO)、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO)、 $\text{Bi}_{12}\text{TaO}_{20}$ (BTO)、 $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN)、GaAs、InP等がある。これらの無機EO結晶はホログラフィ技術に好適なものと見なされてきた。これらに関しては、例えば、A.Roy及びK.Singh 著、Atti.Fond.G.Rochi誌、48巻、327頁(1993年)に記載されている。異なった応用に対してフォトリフラクティブ材料を選定する因子は、フォトリフラクティブ感度、動作範囲(最大屈折率変化)、フォトリフラクティブ記録及び消去時間、分光感度、空間周波数、外部電場依存性及び解像度がある。

【0003】フォトリフラクティブ材料は、3種類に区分できる。(1) $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、SBN、KTN等の酸素8面体強誘電体。記録したホログラムの保存時間もしくは回折格子の消滅時間は、 $\text{KNbO}_3$ のミリ秒から、KTNの数時間及び $\text{LiNbO}_3$ の定着過程を経た場合の数年の範囲にある。一般にSBNは青緑の波長範囲に用いられ

る。これらは、ホログラムの記録媒体、光双安定、位相共役、共振器及び光コンピューティングに使用される。

(2)BSO、BGO及びBTO等の4面体酸化物構造を有するシレナイト材料。BTOのバンド幅はBSO及びBGOより狭く、赤外波長への応用の観点で注目される。シレナイトはゲインは小さいが、フォトリフラクティブ応答の速度が $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ よりかなり速い。(3)GaAs、GaSb、InAs、InSb等のIII-V族、CuCl、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgSe、HgS等のII-VI族半導体結晶。GaAs結晶を用いて、ピコ秒のフォトリフラクティブ応答が得られた例がある。高速の応答を利用して、光情報処理、光コンピューティング及び光スイッチに使用できる。半導体結晶のフォトリフラクティブ効果は0.9~1.6 $\mu$ mの波長で生じる。

【0004】最近、電気光学性及び光導電性の有機材料から作製した有機フォトリフラクティブ材料がホログラフィの技術分野で非常に注目されている。有機材料は、非常に多様の光導電材料あるいは電気光学材料が合成できる点で、可能性が高く、それらの組成物は高いフォトリフラクティブ特性を示す。最初の有機フォトリフラクティブ材料はテトラシアノキノジメタン(TCNQ)と有機非線形光学材料COANPとの組み合わせにより得られた。これは、グンター“ソリッドステートコミュニケーション”(Gunter, Solid State Communication誌(1990年))に記載がある。これ以来、新規な有機フォトリフラクティブ材料組成物はフォトリフラクティブ分野への応用において重要な要素になりつつある。3-フルオロ-4-N,N'-ジエチルアミノ- $\beta$ -ニトロスチレンをドーブし、2,4,7-トリニトロフルオレノン(TNF)で増感したPVKからなる有機組成物は大きなフォトリフラクティブ特性を示した。これは、エム・シー・ドンカーズ・エトアル“オブティックスレター”(M.C.Donckers et al, Optics Letter誌(1993年7月1日))に記載がある。TNFやC<sub>60</sub>をドーブしたポリ(4-n-ブトキシフェニル)エチルシランは、39ミリ秒での回折格子形成が認められた。これは、エム・シー・ドンカーズ・エトアル“ジャーナルオブオブティカルソサエティオブアメリカ”(S.M.Silence et al, Journal of Optical Society of America誌、B巻(1993年))に記載がある。その他、例えば、ビー・キッペルン・エトアル“ジャーナルオブアプライドフィジックス”(B.Kippelen et al, Journal of Applied Physics誌(1993年9月1日))等に関連する記載がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】無機結晶のフォトリフラクティブ材料は開発されているが、これらはいずれも成型性、加工性に乏しく集積化出来ない。さらに無機フォトリフラクティブ材料は均質な単結晶や薄膜の形成は

一般に困難である。これらのフォトリフラクティブ材料から新規な素子を製造するには、多層構造などの構造的な要請を全く満足することが出来ない。これらの問題点を克服するために、本発明は、有機フォトリフラクティブ材料を他のマトリックスと複合する新規な組成物を用いたフォトリフラクティブ材料組成物を提供する。

【0006】有機導電材料及び電気光学材料を組み合わせ、フォトリフラクティブ効果を可能にすることは新規な発明である。本発明は下記する多様な組成物が多様な混合比において形成される。

【0007】本発明を詳細に検討する実験により、成型容易で要求される形状に加工可能な本発明に属する各種の組成物を見出した。(1)第1の方法では、有機電気光学結晶は他の光導電性分子あるいは高分子と有機溶剤処理により混合される。(2)第2の方法では、圧電性あるいは強誘電性高分子から選定された電気光学高分子は、光導電性材料及び/又は増感剤と混合され、透明なロッドに成型される。

【0008】(3)有機あるいは有機金属電気光学結晶は光導電材料と物理的手段により混合される。これらの手段により全く異なった相互作用に基づく各種の組成物を得ることが出来る。これら組成物の形成によりフォトリフラクティブ応答が著しく増大することも観測された。加えて、本発明は、フォトン分野の各種素子に適用可能なフォトリフラクティブ媒質の簡便な成型、加工法を提供する。

【0009】有機組成物は材料科学と関連した化学及び特異な物理の両面から、重要で興味ある材料である。

【0010】本発明の目的は、大きな電気光学効果及び光導電効果を示すフォトリフラクティブ媒質、あるいはフォトン技術のための新規な組成物となる、有機あるいは有機金属電気光学材料と光導電性分子あるいは高分子、フォトクロミック材料、フラレンとを組み合わせた組成物を提供することにある。

【0011】本発明の組成物は機械的あるいは熱的特性に優れ、優れた耐環境性、化学的安定性を示す。さらにこれらは良好な接着性を持ち、超薄膜に加工できる。本発明の組成物は加工、成型あるいは化学的改質が容易かつ長期間安定である点で、従来の無機あるいは有機組成物と物理的特性を比較して、遥かに優れている。本発明の他の目的は、良好な加工性、機械的強度及び熱的、耐環境安定性を有するフォトン及びエレクトロニクス用の組成物材料を提供することにある。

【0012】さらに、本発明の目的は、耐久性、強度及び安定性のある、非線形光学材料として適用可能なフォトリフラクティブ材料組成物を提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、高い電気光学定数及び光導電性を示すフォトリフラクティブ媒質を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、合成が容易で、加工

性、高い機械的強度と安定性を有するフォトリフラクティブ材料を提供することにある。

【0015】本発明の他の目的は、エレクトロニクス及びフォトンに適用できるフラレンのLB膜を提供することにある。

【0016】本発明の他の目的はエレクトロニクス及びフォトン素子に適用できる各種の有機及び無機マトリックス中に分散した組成物構造を提供することにある。

【0017】本発明の目的は有機高分子中に分散、金属と混合あるいはガラスと複合したフォトリフラクティブ組成物の新規なエレクトロニクス及び非線形光学媒質を開発する。これら組成物は、分散媒質と結晶をストイキオメトリック比率を調整することにより容易に制御できる。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は従来の問題点を下記する手段で解決するものである。本発明には光導電性を有する有機化合物を用いる。本発明は光導電性を有する有機化合物を用いたフォトリフラクティブ装置である。本発明は下記する新規な組成物で特徴づけられる。

【0019】フタロシアニン色素、スクワリック酸色素、アゾ色素、ベリレン色素、チアピリリウム色素、キナクリドン色素、アズレニウム色素、アントラキノ色素、フラレン誘導体、カルバゾール誘導体、ジハロアンスレンジオン、エビンドリジオン、トリハロピラスレンジオン、テトラハロチオインジゴ、ベンゾチアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、キノリン誘導体、フルオレノン誘導体等の光導電性有機材料より選択される化合物を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0020】フタロシアニン色素、スクワリック酸色素、アゾ色素、ベリレン色素、チアピリリウム色素、キナクリドン色素、アズレニウム色素、アントラキノ色素、フラレン誘導体、カルバゾール誘導体、ジハロアンスレンジオン、エビンドリジオン、トリハロピラスレンジオン、テトラハロチオインジゴ、ベンゾチアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、キノリン誘導体、フルオレノン誘導体等の光導電性有機材料より選択される化合物を分子構造中に結合した高分子を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0021】ポリビニリデンフルオリド及びその共重合体、ポリ尿素及びその共重合体、ポリチオ尿素及びその共重合体、奇数ナイロン及びその共重合体等の強誘電性又は圧電性高分子より選択される高分子中に、光導電性を有する有機化合物を分散することを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0022】各々置換していてもよいベンゼン、アリレン、ヒリジン、スチルベン、アゾベンゼン、トリアジン、ベンジリデン、フェニルヒドラゾン等の化合物を分

子構造中に結合した電気光学高分子中に、光導電性を有する有機化合物を分散することを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0023】カルボン酸、コレステリル、フェニルエステル、シッフベース、ベンジリデン、アゾキシベンゼン、ビフェニル、キラルアルコール、安息香酸、ベンズアルデヒド、フェノール、アニリン、アセトフェノン、ベンゾニトリル、シクロヘキサシ、ベンゼン、カルコン等の化合物あるいは置換基を分子構造中に有する強誘電性液晶又は液晶性高分子中に、光導電性を有する有機化合物を分散することを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0024】ポリエン、ポリイン、ポリアリーレン、ヘテロ環ラダーポリマ、ポリアニリン、ポリフクロシアニン、ポリボルフィリン、ポリキノリン、ポリヘテロ環、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニルビニレン、ポリアジン、ポリアゾメチン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリ-p-フェニレンスルフィド、有機金属高分子等の $\pi$ 電子共役高分子中に、光導電性を有する有機化合物を分散することを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0025】ポリシラン、ポリシロキサン等のシリコンを含有する高分子中に、光導電性を有する有機化合物を分散することを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0026】光導電性を有する有機高分子を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0027】スピロピラン、ピオロゲン、ヘミチオインジゴ、ボルフィリン、フクロシアニン、ジアリルエテン等のフォトリクロミック材料及び光導電性を有する有機化合物を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0028】有機フォトレジスト及び光導電性を有する有機化合物を用いることを特徴とする有機フォトリフラクティブ材料組成物。

【0029】本発明をさらに具体化して大きなフォトリフラクティブ特性を示す有機電気光学材料の組成物を提供できる。応答時間はミリ秒からサブピコ秒の範囲で組成物の種類に応じて選定できる。フォトリフラクティブ特性は分散媒質へのフォトリフラクティブ材料の混合量により顕著に変化する。本発明を更に展開し、フラーレンのナノ微粒子を、多数の量子ドットの協同相互作用による励起子可干渉長の増大に基づく、フォトリフラクティブ特性の増幅を可能とする量子ドット格子として適用

できる。有機高分子と電気光学材料からなる量子ドット格子のフォトリフラクティブ特性を評価し、他材料より数桁優れることを観測した。フォトリフラクティブ材料をドーブしたガラスは、フォトリフラクティブ分子がガラス状態の環境に置かれることによりバルクと表面の両者からの寄与による寿命の増大に起因して、例外的に大きなフォトリフラクティブ特性を示した。加えて、フォトリフラクティブ材料をドーブしたガラスは比較的低入力でフォトリフラクティブ現象を観測できる簡便な系を提供する。

【0030】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。

【0031】(実施例1) 化学的に合成したポリ-(3-オードデシルチオフェン)をジメチルホルムアミドに溶解し、これに色素オレンジー1を側鎖に結合したPMMAとTNFを加えた。混合溶液は室温で数時間激しく攪拌した。溶媒蒸発により、本発明の組成物の薄膜を得た。同様に、他のアルキル基をブチル、ヘキシル、オクチルとしたポリ-(3-アルキルチオフェン)を用いた本発明の組成物の薄膜を得た。

【0032】(実施例2) 光導電性高分子であるポリ-(4-フェミルー2, 6-(p-フェノキシ)キノリン) (略号PPQ)を汎用溶剤に溶解し、これに色素ディスプレイスレッド-1を側鎖に結合したPMMAとTNFを加えた。混合溶液は室温で数時間激しく攪拌した。溶媒蒸発により、本発明の組成物の薄膜を得た。

【0033】(実施例3) 光導電性高分子であるPVKに電気光学効果を示すCOANP単結晶とTNFを汎用の溶媒中でドーブした。溶媒蒸発により、本発明の組成物の薄膜を得た。

(実施例4) 光導電性高分子であるPVKに色素ディスプレイスレッド-1を側鎖に結合したPMMAとTNFを汎用の溶媒中でドーブした。溶媒蒸発により、本発明の組成物の薄膜を得た。

【0034】(実施例5) 光導電性高分子であるPVKと強誘電性高分子を混合しこれにTNFを汎用の溶媒中でドーブした。溶媒蒸発により、本発明の組成物の薄膜を得た。

【0035】

【発明の効果】上記に詳述した本発明により、従来に優る高性能のフォトリフラクティブ組成物が提供され、各種の光学用途に好適に使用できる。

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a new photorefractive material constituent applicable to electronics and a photograph NIKUSU field.

[0002]

[Description of the Prior Art] Photorefractive material is the nonlinear optics material which unified three sorts of properties to have an electro-optics property, a photoconductivity, and the lattice defect that can be photoionized. as a demand property accompanying photorefractive material, two points of lack of the central-symmetry nature which produces the (1) POKKERUSU alignment EO effect, and the density of sufficient deep level to produce (2) space charge are mentioned experientially Thereby, current is produced in a laser beam and existence of electric field can change a refractive index. Electric field modulate a refractive index by the linear electro-optical effect. Movement of the ionized charge occurs according to movement or the photovoltaic effect of diffusion and electric-field excitation. The diffraction grating of the refractive index produced during the photorefractive crystal is eliminable by using the light of the suitable wavelength range. These are PI. Gunther JIEPI It is explained by HIGUNADO "photorefractive MATERIARUZU and ZEA applique SHONZU" (P. Gunter J.P. Huignard "Photorefractive Materials and Their Applications I&II" and Springer-Verlag (1988, 1989)) in full detail. The photorefractive effect is observed very much in various electro-optics crystals. There are a barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), a lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ), a lithium tantalate ( $\text{LiTaO}_3$ ), a niobic-acid potassium ( $\text{KNbO}_3$ ),  $\text{SrxBa1-xNb2O6}$  (SBN),  $\text{Bi12SiO20}$  (BSO),  $\text{Bi2GeO20}$  (BGO),  $\text{Bi12TaO20}$  (BTO),  $\text{KTa1-xNbO3}$  (KTN), GaAs, InP, etc. as a well-known thing most. It is considered that these inorganic EO crystals are the suitable things for holography technology. It is related with these and is A.Roy, for example. And K.Singh It is indicated by work, Atti.Fond.G.Rochi, 48 volumes, and 327 pages (1993). The factor which selects photorefractive material to different application has photorefractive sensitivity, operating range (the maximum refractive-index change), photorefractive record and a blanking time, spectral sensitivity, spatial frequency, an external electric-field dependency, and resolution.

[0003] Photorefractive material is classifiable into three kinds. (1)  $\text{BaTiO}_3$   $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ , SBN, and KTN etc. -- 8th page object ferroelectric of oxygen The reserve time of the recorded hologram or the decay time of a diffraction grating is several hours of the ms of  $\text{KNbO}_3$  to KTN, and  $\text{LiNbO}_3$ . It is in the range of the number-of-cases year which passed through fixing process. Generally SBN is blue. - It is used for the green wavelength range. These are used for the record medium, the optical bistability, the phase conjugation, resonator, and optical computing of a hologram. (2) Sillenite material which has tetrahedron oxide structures, such as BSO, BGO, and BTO. The bandwidth of BTO is narrower than BSO and BGO, and attracts attention in the viewpoint of the application to infrared wavelength. For a sillenite, although it is small, the speed of a photorefractive response is [ gain ]  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{LiNbO}_3$ . It is quite quick. (3) III-V, such as GaAs, GaSb, InAs, and InSb II-VI group semiconducting crystals, such as a group, CuCl, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgSe, and HgS. There is an example from which the photorefractive response of a picosecond was obtained using a GaAs crystal. It can be used for optical information processing, optical computing, and an optical switch using a high-speed response. The photorefractive effect of a semiconducting crystal is produced on wavelength (0.9-1.6micro).

[0004] Recently, an organic photorefractive material produced from the organic material of electro-optics nature and a photoconductivity attracts attention very much by the technical field of holography. An organic material is the point which can compound very various photoconduction material or opto electronics materials, its possibility is high, and those constituents show a high photorefractive property. The first organic photorefractive material was obtained with the combination of a tetracyano quinodimethan (TCNQ) and the organic nonlinear optics material COANP. This has a publication in Gunther" solid State handicap NYUKESHON" (Gunter and Solid State Communication (1990)). A new organic photorefractive material constituent is becoming an important element in the application to a photograph NIKUSU field since this. 3-fluoro-4-N and N'-diethylamino-beta-nitroglycerine styrene -- doping -- 2, 4, and 7-trinitro full -- me -- the organic composition which consists of PVK which carried out sensitization by non (TNF) showed the big photorefractive property This is an em. SHI Don Cars ETOARU "an optics letter" (M. C.Donckers et al and Optics Letter (July 1, 1993)) has a publication. As for the Polly (4-n-butoxy phenyl) ethyl silane which doped TNF and C60, the diffraction-grating formation by 39 mses was accepted. This is S. Em SHIRENSU ETOARU "the journal OBU optical society OBU United States" (S. M.Silence et al, Journal of Optical Society of America, B volumes (1993)) has a publication. In addition, BI KIPPERUN There is a publication relevant to ETOARU "journal OBU applied physics" (B. Kippelen et al and Journal of Applied Physics (September 1, 1993)) etc.



[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the photorefractive material of an inorganic crystal is developed, no these can be deficiently integrated to moldability and processability. Generally formation of a single crystal with an inorganic still more homogeneous photorefractive material or a thin film is difficult. In order to manufacture a new element from such photorefractive material, structural requests, such as multilayer structure, cannot be satisfied at all. In order to conquer these troubles, this invention offers the photorefractive material constituent using the new constituent which compounds an organic photorefractive material with other matrices.

[0006] It is new invention to make a photorefractive effect possible combining an organic electrical conducting material and an opto electronics material. this invention is formed in a mixing ratio with the various various constituents which carry out the following.

[0007] the experiment which examines this invention in detail -- molding -- it was easy and various kinds of constituents belonging to this invention which can process the configuration demanded were found out (1) An organic electro-optics crystal is mixed with other photoconductivity molecules or a macromolecule by organic-solvent processing by the 1st method. (2) It is mixed with photoconductivity material and/or a sensitizer, and the electro-optics macromolecule selected from piezoelectric or the ferroelectricity macromolecule is cast by the 2nd method by the transparent rod.

[0008] (3) Organic or an organic-metal electro-optics crystal is mixed with photoconduction material by physical means. Various kinds of constituents based on the interaction which completely changed with these meanses can be obtained. It was also observed that a photorefractive response increases remarkably by formation of these constituents. In addition, this invention offers simple molding of a photorefractive medium applicable to the various elements of a photograph NIKUSU field, and the processing method.

[0009] Organic composition is a material important and interesting from both sides of the chemistry relevant to the material science, and unique physics.

[0010] The purpose of this invention is to offer the constituent which combined organic or organic-metal opto electronics material and photoconductivity molecule used as the new constituent for the photorefractive medium in which the big electro-optical effect and the big photoconductive effect are shown, or photograph NIKUSU technology or a macromolecule, photochromic material, and fullerene.

[0011] It excels in a thermal property and that the constituent of this invention is mechanical or the outstanding resistance to environment, and chemical stability are shown. Furthermore, these have a good adhesive property and can process it into a super-thin film. The constituent of this invention compares easy and inorganic or organic composition, and a physical characteristic conventional at the point which is stability for a long period of time, and processing, molding, or chemical modification is far excellent. Other purposes of this invention are to offer good processability, a mechanical strength, and the constituent material of thermal and the for photograph NIKUSU which has environmental-proof stability, and for electronics.

[0012] Furthermore, the purpose of this invention is to offer a photorefractive material constituent applicable as a nonlinear optics material with endurance, intensity, and stability.

[0013] Other purposes of this invention are to offer the photorefractive medium in which a high electro optic constant and a high photoconductivity are shown.

[0014] Other purposes of this invention are easy to compound, and it is to offer the photorefractive material which has processability, and a high mechanical strength and high stability.

[0015] Other purposes of this invention are to offer the LB film of fullerene applicable to electronics and photograph NIKUSU.

[0016] Other purposes of this invention are to offer the constituent structure distributed in organic [ applicable to electronics and a photograph NIKUSU element / various kinds of ], and the inorganic matrix.

[0017] The purpose of this invention develops the new electronics and the nonlinear optics medium of a photorefractive constituent which were compounded with distribution, a metal and mixture, or glass in an organic macromolecule. These constituents can control the quality of a dispersion medium, and a crystal easily by adjusting a strike IKIO metric ratio.

[0018]

[Means for Solving the Problem] this invention solves the conventional trouble with the means which carries out the following. The organic compound which has a photoconductivity is used for this invention. this invention is photorefractive equipment using the organic compound which has a photoconductivity. this invention is characterized with the new constituent which carries out the following.

[0019] phthalocyanine dye, SUKUWA rucksack acid coloring matter, an azo dye, perylene coloring matter, thia pyrylium coloring matter, Quinacridone coloring matter, AZURENIUMU coloring matter, an anthraquinone pigment, a fullerene derivative, a carbazole derivative, dihalo ANSU range-on, EPIINDORIION, TORIHARO peeler Indanthrene dione, a tetrapod halo thioindigo, a benzothiazole derivative, an oxazole derivative, a hydrazone derivative, a quinoline derivative, and full -- me -- non -- the organic photorefractive material constituent characterized by using the compound chosen from photoconductivity organic materials, such as a derivative

[0020] phthalocyanine dye, SUKUWA rucksack acid coloring matter, an azo dye, perylene coloring matter, thia pyrylium coloring matter, Quinacridone coloring matter, AZURENIUMU coloring matter, an anthraquinone pigment, a fullerene derivative, a carbazole derivative, dihalo ANSU range-on, EPIINDORIION, TORIHARO peeler Indanthrene dione, a tetrapod halo thioindigo, a benzothiazole derivative, an oxazole derivative, a hydrazone derivative, a quinoline derivative, and full -- me -- non -- the organic photorefractive material constituent characterized by using the macromolecule which combined the compound chosen from photoconductivity organic materials, such as a derivative, in the molecular structure

[0021] The organic photorefractive material constituent characterized by distributing the organic compound which has a photoconductivity in the macromolecule chosen from a ferroelectricity or piezo electric polymers, such as poly vinylidene fluoride and its copolymer, a polyurea and its copolymer, poly thiourea and its copolymer, odd number nylon, and its copolymer.

[0022] The organic photorefractive material constituent characterized by distributing the organic compound which has a photoconductivity in the electro-optics macromolecule which combined compounds, such as the benzene which may be replaced respectively, a propine, a pyridine, a stilbene, an azobenzene, triazine, a benzylidene, and a phenylhydrazone, in the molecular structure.

[0023] The organic photorefractive material constituent characterized by distributing the organic compound which has a photoconductivity in the ferroelectric liquid crystal which has a compound or substituents, such as a carboxylic acid, cholesteryl, phenyl ester, the Schiff base, a benzylidene, an azoxybenzene, a biphenyl, chiral alcohol, a benzoic acid, a benzaldehyde, a phenol, an aniline, an acetophenone, a benzonitrile, a cyclohexane, benzene, and a chalcone, in the molecular structure, or a mesomorphism macromolecule.

[0024] The organic photorefractive material constituent characterized by distributing the organic compound which has a photoconductivity in pi-electron conjugate macromolecules, such as a polyene, a polyyne, the poly arylene, a heterocycle ladder polymer, the poly aniline, the poly phthalocyanine, the poly porphyrin, the poly quinoline, the poly heterocycle, a polyphenylene vinylene, the poly thienyl vinylene, the poly azine, polyazo methine, Polly p-phenylenevinylene, a Polly p-phenylene sulfide, and an organic-metal macromolecule.

[0025] The organic photorefractive material constituent characterized by distributing the organic compound which has a photoconductivity in the macromolecule containing silicon, such as polysilane and a polysiloxane.

[0026] The organic photorefractive material constituent characterized by using the organic macromolecule which has a photoconductivity.

[0027] The organic photorefractive material constituent characterized by using the organic compound which has photochromic material and photoconductivities, such as a SUPIRO pyran, a viologen, a hemi thioindigo, a porphyrin, a phthalocyanine, and a diaryl ethene.

[0028] The organic photorefractive material constituent characterized by using the organic compound which has an organic photoresist and a photoconductivity.

[0029] The constituent of an organic opto electronics material in which this invention is materialized further and a big photorefractive property is shown can be offered. The response time can be selected from a ms according to the kind of constituent in the range of a sub picosecond. A photorefractive property changes with the amounts of mixtures of the photorefractive material to the quality of a dispersion medium notably. this invention is developed further and it can apply as a quantum dot grid which enables amplification of the photorefractive property based on increase of the exciton good coherence length according to the nano particle of fullerene to the common interaction of many quantum dots. The photorefractive property of the quantum dot grid which consists of an organic macromolecule and an opto electronics material was evaluated, and it observed that several figures were superior to other material. By putting a photorefractive molecule on the environment of a vitreous state, the glass which doped photorefractive material originated in increase of the life by the contribution from both bulk and front face, and showed the exceptionally big photorefractive property. In addition, the glass which doped photorefractive material offers the simple system which can observe a photorefractive phenomenon in a low input comparatively.

[0030]

[Example] this invention is explained more to a detail using an example below.

[0031] (Example 1) Polly (3-dodecyl thiophene) who compounded chemically was dissolved in the dimethylformamide, and PMMA and TNF which combined the coloring matter orange -1 with the side chain at this were added. The mixed solution was violently agitated at the room temperature for several hours. The thin film of the constituent of this invention was obtained by solvent evaporation. Similarly, the thin film of the constituent of this invention using Polly (3-alkyl thiophene) who made other alkyl groups butyl, the hexyl, and the octyl was obtained.

[0032] (Example 2) Polly (4-FEMIRU -2, 6-(p-phenoxy) quinoline) (cable address PPQ) who is a photoconductivity macromolecule was dissolved in the general-purpose solvent, and PMMA and TNF which combined the coloring matter De Dis Perth red -1 with the side chain at this were added. The mixed solution was violently agitated at the room temperature for several hours. The thin film of the constituent of this invention was obtained by solvent evaporation.

[0033] (Example 3) The COANP single crystal and TNF which show the electro-optical effect to PVK which is a photoconductivity macromolecule were doped in the general-purpose solvent. The thin film of the constituent of this invention was obtained by solvent evaporation.

(Example 4) PMMA and TNF which combined the coloring matter De Dis Perth red -1 with the side chain at PVK which is a photoconductivity macromolecule were doped in the general-purpose solvent. The thin film of the constituent of this invention was obtained by solvent evaporation.

[0034] (Example 5) PVK and the ferroelectricity macromolecule which are a photoconductivity macromolecule were mixed, and TNF was doped in the general-purpose solvent to this. The thin film of the constituent of this invention was obtained by solvent evaporation.

[0035]

[Effect of the Invention] By this invention explained in full detail above, the highly efficient photorefractive constituent which surpasses the former is offered, and it can be used suitable for various kinds of optical uses.

---

[Translation done.]